

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЬОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Ж. И. АБРАМЯН и В. Г. ГРИГОРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 13 VIII 1969

Изучен процесс полимеризации ацетилен в присутствии солей никеля в сочетании с триизобутилалюминием. Основным направлением превращения является полимеризация в линейный поливинилен. В определенных условиях имеет место реакция тримеризации ацетилен в бензол. Растворитель играет важную роль: стабилизирует промежуточные неустойчивые соединения никеля и вместе с тем содействует активации ацетилена.

Рис. 6, табл. 2, библиографические ссылки 10.

В последнее время при изучении механизма и кинетики полимеризации различных соединений большое внимание уделяется гомогенным каталитическим системам.

При взаимодействии солей металлов восьмой группы с алкильными соединениями алюминия образуются гомогенные катализаторы стереоспецифической полимеризации диенов [1] и димеризации олефинов [2]. Данные, касающиеся превращения ацетилена на этих катализаторах, отсутствуют. В одном из предыдущих сообщений [3] мы изучали активность растворимой каталитической системы на основе  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  в процессе полимеризации ацетилена.

Настоящая работа посвящена изучению условий образования растворимого каталитического комплекса из  $\text{NiX}_2$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , его активности, природы промежуточных соединений и некоторых специфических особенностей данного процесса.

### Экспериментальная часть

*Исходные реагенты:* Ацетилен очищался по известному методу [4]. В двух случаях после сушки очищали его дополнительно вымораживанием в ловушке, охлажденной до  $-78^\circ$ . Результаты этих опытов не отличаются от результатов остальных. Растворители были предварительно обработаны обычными методами, высушены и перегнаны. Использовали толуол «сцинтилляционный» без дополнительной очистки. Триизобутилалюминий использовался в виде гептанового раствора с концентрацией 0,38 г/мл. Соли никеля  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$  и  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  реактивный употреблялись после сушки в вакууме при  $80^\circ$  до постоянного веса.  $\text{Ni}(\text{ас. ас.})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{Фт. ас. ас.})_2$  и  $\text{Ni}(\text{sal. ald})_2$  синтезировались по известному методу

[5],  $Ni(\pi\text{-алл.})_2$  — по методу Вилке [6] из аллилмагниихлорида и безводного  $NiBr_2$  в эфире при  $-15^\circ$ .

*Методика проведения опытов.* В реакционный сосуд, предварительно продутый инертным газом в течение 20—25 минут, вводились определенные количества растворителя,  $NiX_2$  и раствора триизобутилалюминия. После появления черного цвета продувка продолжалась еще 5 минут, затем инертный газ заменялся ацетиленом. В двух случаях продувка и приготовление катализатора проводились в атмосфере ацетилена. Активность катализатора не отличалась от активности его при обычном приготовлении. По окончании опытов к реакционной массе добавлялся 10%-ный раствор соляной кислоты в изопропиловом спирте и смесь отфильтровывалась. Полимер, оставшийся на фильтре, промывался ацетоном, 10%-ной соляной кислотой в изо-пропиловом спирте, изо-пропиловым спиртом и сушился в вакууме при  $60^\circ$ . Опыты велись в проточной системе; скорость подачи ацетилена во всех случаях составляла 8 л/час.

Анализ газообразных продуктов осуществлялся на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Неподвижная фаза—трикрезилфосфат-диметилфталат, нанесенная на диатомитовый кирпич.

*Методика получения промежуточных комплексов.* Все операции проводились в атмосфере сухого очищенного азота. Определенные количества  $Ni(\text{ас. ас.})_2$  или  $NiCl_2$  и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила или  $P(C_6H_5)_3$  суспендировались в 20 мл толуола. При  $-15^\circ$  шприцом вводился гептановый раствор триизобутилалюминия. Получался черный раствор. Смесь выдерживалась 5—10 минут при  $-10^\circ$  и постоянном перемешивании, к ней прибавлялся дегазированный циклогексан или петролейный эфир. Сразу выпадало черное, смолоподобное вещество. Растворитель декантировался, черный осадок промывался 3 раза циклогексаном. Изучались ИК спектр, продукты разложения, содержание никеля и активность в процессе полимеризации ацетилена.

### Полученные результаты

Изучалось влияние различных факторов на активность катализатора: времени выдерживания с момента приготовления, температуры, природы растворителя, характера аниона при  $Ni(II)$ , соотношения компонентов катализатора и электронодонорных добавок.

*Образование активного катализатора.* При прибавлении в инертной атмосфере к толуольному раствору  $NiX_2$  (где  $X=Cl^-, Br^-, CH_3COO^-, \text{ас. ас.}^-, Et. \text{ас. ас.}^-$ ) гептанового раствора триизобутилалюминия уже при  $20^\circ$  образовывалось черное, растворимое в углеводородах, никельорганическое соединение. По мере пропускания ацетилена цвет раствора менялся на темно-красный; при этом наблюдался небольшой тепловой эффект. Через 10—15 минут начиналось выделение черного осадка и раствор медленно чернел.

Активность промежуточного металлоорганического соединения меняется во времени. При стоянии в инертной атмосфере из раствора

никельорганического соединения выделялся черный осадок (Ni). В опытах, результаты которых приведены на рисунке 1, 70 мл толуольного раствора катализатора [ $2 \cdot 10^{-2}$  моль  $\text{NiCl}_2$  и  $6 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$ ] выдерживалось в инертной атмосфере в течение различных промежутков времени, считая от момента смешения компонентов, затем пропускался ацетилен в течение 3 часов при  $20^\circ$ . Активность катализатора определялась по выходу полимера. Из кривой изменения активности (рис. 1) видно что катализатор обладает наибольшей активностью в момент приготовления. Спустя 10 минут после смешения  $\text{NiCl}_2$  с  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$  начиналось постепенное снижение активности, причем в случае галоидной соли активность падала более резко (кр. 1).

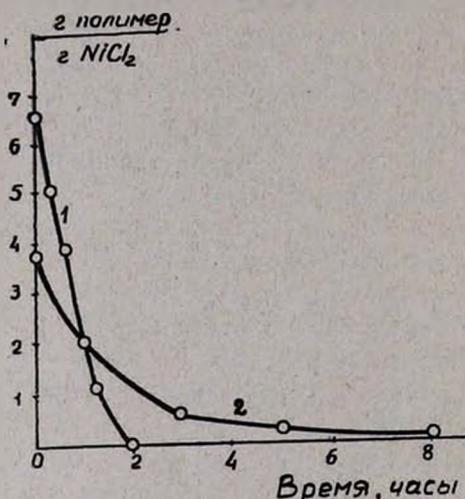


Рис. 1. Изменение активности комплекса во времени. Соотношение  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$  при  $20^\circ$  в 70 мл толуола: 1 — хлористый никель; 2 — ацетилацетонат никеля.

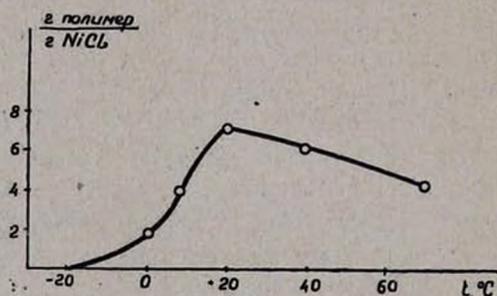


Рис. 2. Влияние температуры приготовления катализатора на выход полиацетилена. Соотношение  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$ .

Образование активного катализатора сильно зависит от температуры его приготовления. Черный растворимый комплекс образуется, начиная от  $20^\circ$  и выше (до проверенной температуры  $70^\circ$ ). При  $0^\circ$   $\text{NiCl}_2$  частично взаимодействует с триизобутилалюминием, а ниже  $-20^\circ$  вообще не замечается взаимодействия компонентов. Опыты, проведенные в толуоле при  $20^\circ$  и соотношении  $\text{NiCl}_2 : \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3 = 1:3$ , показали, что при прочих равных условиях катализатор, полученный при  $20^\circ$  (рис. 2), примерно в 1,5 раза активнее катализатора, полученного при  $70^\circ$  (выход полимера при  $20^\circ$  составляет 6,5 г, а при  $70^\circ$  — 4,5 г).

Влияние растворителя не связывается однозначно ни с размером молекул растворителя, ни с его полярностью. Полимеризация идет, в основном, в ароматических растворителях. В неполярном растворителе — бензоле — характер полимеризации таков, как в толуоле и хлорбензоле. Лучшим растворителем является толуол. Бензол занимает

промежуточное положение между толуолом и хлорбензолом. В таких растворителях, как тетрагидрофуран (ТГФ) и диоксан, не происходит образования комплекса. В диметилформамиде, гептане и циклогексане комплекс хотя и образуется, но превращения ацетилен не наблюдается—выход полимера практически равен нулю (табл. 1).

Таблица 1

Образование активного комплекса при 20°  $Al(изо-C_4H_9)_3 : NiCl_2 = 3 : 1$   
в 70 мл растворителя в течение 3 часов

Растворитель	+ образуется — не образуются комплекс	Цвет раствора до и после пропускания ацетилен		Выход полимера, г/г $NiCl_2$
		до	после	
Гептан	+	черный	темно-красный	следы
Циклогексан	+	"	"	"
ДМФА	+	"	"	"
Диоксан	—	желтый	желтый	—
ТГФ	—	"	"	—
Пиридин	+	черный	черный	—
Бензол	+	"	темно-красный	2,30
Хлорбензол	+	"	"	1,16
Этилбензол	+	"	"	1,40
трет-Бутилбензол	+	"	"	0,90
Толуол	+	"	"	6,50
о-Ксилол	+	"	"	1,50
м-Ксилол	+	"	"	4,20

Немалое влияние на процесс полимеризации ацетилен в присутствии катализатора  $Al(изо-C_4H_9)_3 : NiX_2$  оказывает характер аниона—X. Результаты опытов по изучению влияния аниона приведены в таблице 2, из которой видно, что наилучшими компонентами в этом случае являются галоидные соли никеля. Выход полимера снижается по мере перехода от галоидных солей к внутримолекулярным комплексам никеля.

В дальнейшем кинетические исследования процесса полимеризации проводились в присутствии катализатора, приготовленного из  $NiCl_2$  и триизобутилалюминия при 20°.

Данные, приведенные на рисунке 3, показывают, что оптимальное время полимеризации — 3 часа; выход полимера при этом — 6,5 г/г соли. В случае увеличения продолжительности полимеризации выход полимера, как видно на графике, снижается. Подобный ход кривой зависимости выхода полимера от времени, причина которого нам пока не совсем ясна, наблюдался и в случае каталитической системы  $CoCl_2 : Al(изо-C_4H_9)_3$  [3].

Оптимальной температурой полимеризации является 20°. При —70°, как видно из рисунка 4, выход полимера практически равняется нулю.

Мольное соотношение компонентов катализатора  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$  и  $\text{NiCl}_2$ , как и следовало ожидать, имеет существенное значение. В опытах, результаты которых приведены на рисунке 5, количество соли никеля оставалось постоянным ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль), варьировалось количество  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ . При анализе газообразных продуктов, выходящих из реактора, наряду с полимером, образуется и бензол, количество которого зависит от соотношения компонентов катализатора (см. рис. 6). С ростом соотношения  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$  и  $\text{NiCl}_2$  растет количество бензола.

Таблица 2

Образование полимера ацетилена в присутствии катализатора, приготовленного из различных солей никеля и триизобутилалюминия,  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3 : \text{NiX}_2 = 3:1$ , в 70 мл толуола при 20°

Соль никеля	Выход полимера, г/г соли
$\text{NiCl}_2$	6,5
$\text{NiBr}_2$	4,0
$\text{Ni}(\text{ас.})_2$	3,6
$\text{Ni}(\text{ас. ас.})_2$	2,7
$\text{Ni}(\text{Et. ас. ас.})_2$	1,4
$\text{Ni}(\text{Sal. ald.})_2$	1,4

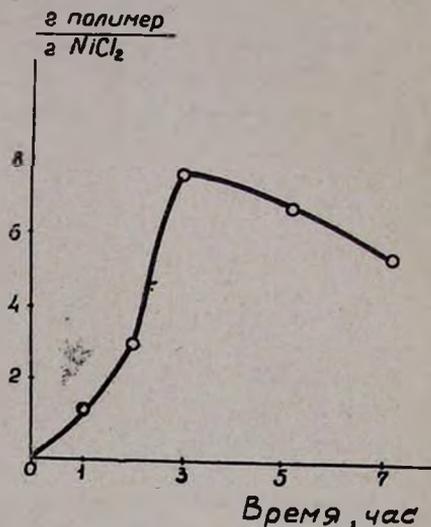


Рис. 3. Зависимость выхода полимера от времени процесса полимеризации. Соотношение  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$  при 20° в 70 мл толуола.

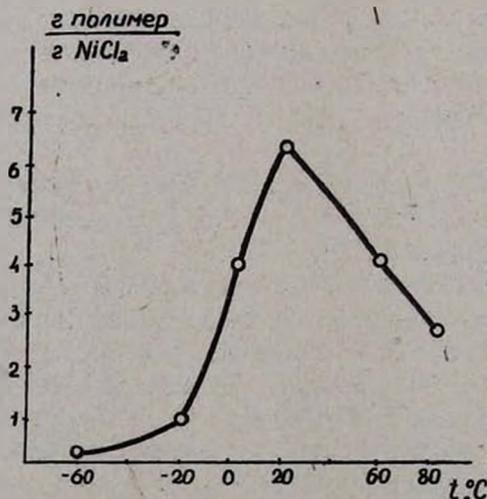


Рис. 4. Влияние температуры процесса полимеризации на выход полиацетилена. Соотношение  $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3 : \text{NiCl}_2 = 3:1$  в течение 3 часов в 70 мл растворителя.

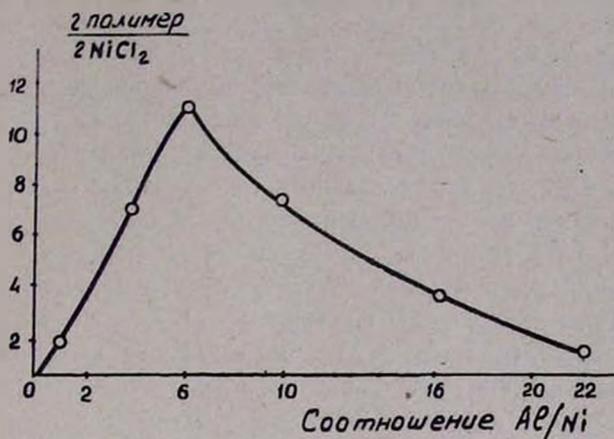


Рис. 5. Зависимость выхода полимера от соотношения компонентов катализатора. При 20° в течение 3 часов в 70 мл толуола.

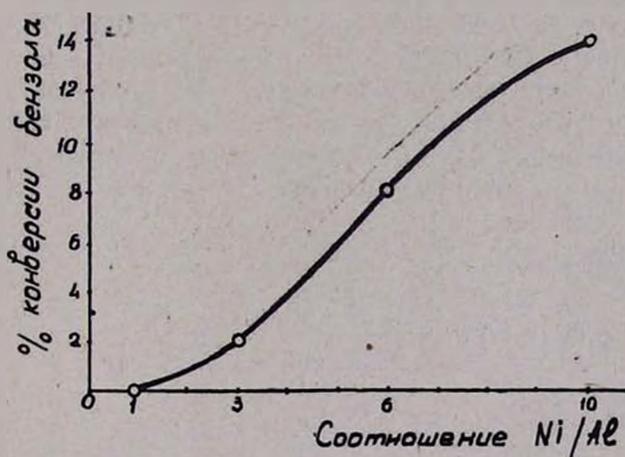


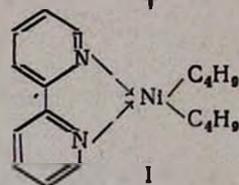
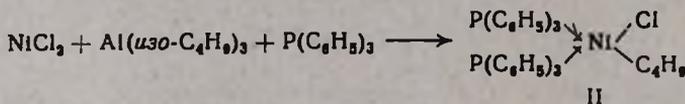
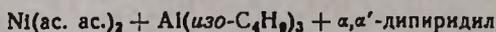
Рис. 6. Зависимость конверсии бензола от соотношения компонентов катализатора. При 20° в течение 3 часов в 70 мл растворителя.

Весьма интересно влияние электродонорных добавок на процесс полимеризации. При прибавлении к черному толуольному раствору катализатора пиридина (в мол. соотношении Ni : C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N = 1) или P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> выход полимера снижался. Процесс полностью ингибировался при повышении соотношения электродоноров (ЭДП) к соли никеля до трех для P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и 10 в случае пиридина. В гептане процесс полимеризации не протекал (табл. 1). При прибавлении к гептановому раствору комплекса лиганда, способного к π-координации с металлом, в частности толуола (в соотношении 1:1), характер полимеризации таков, как в толуоле.

## Обсуждение результатов

Изменение цвета раствора комплекса  $Al(изо-C_4H_9)_3 : NiX_2$  после пропускания ацетилен, а также небольшой тепловой эффект, наблюдаемый при этом, указывают на то, что ацетилен вносит определенное изменение в состав первоначального комплекса, причем процесс превращения ацетилен имеет место только в тех случаях, когда замечается изменение цвета комплекса после пропускания ацетилен. Таким образом, активным катализатором полимеризации является не продукт взаимодействия  $NiX_2$  с  $Al(изо-C_4H_9)_3$ , а соединение ацетилен с этим продуктом. Роль  $Al(изо-C_4H_9)_3$ , очевидно сводится к алкилированию и частичному восстановлению  $Ni(II)$ , в результате чего могут образоваться соединения  $XNiR$  и  $R_2Ni$  и, возможно, их комплексы с алюминийорганическим соединением. Образование этих соединений в растворе доказано [7], но они недостаточно стабильны, чтобы их выделить в чистом виде; они быстро разлагаются до металлического никеля, о чем говорит и выпадение из раствора при его стоянии черного осадка. Кроме того, активность катализатора меняется во времени. О термической нестабильности говорит зависимость активности от температуры.

Применением стабилизирующих лигандов— $P(C_6H_5)_3$  и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила нами были выделены промежуточные никельорганические соединения, образующиеся при взаимодействии  $Al(изо-C_4H_9)_3$  с ацетилацетонатом никеля или с  $NiCl_2$ . Их получение, свойства и идентификация будут описаны в другом сообщении.



Толуольные растворы этих соединений имеют черный цвет. При пропускании ацетилен раствор приобретает характерный темно-красный цвет и начинает выделяться полимер, хотя выход его значительно (десятикратно) меньше, чем в случае  $Al(изо-C_4H_9)_3 : NiCl_2$ .

Процесс превращения ацетилен на  $L_2NiR_2$  I и  $L_2NiRCl$  II, где  $R$ — $изо-C_4H_9$  протекает по-разному. Соединение  $L_2NiRCl$ , без сомнения, устойчивее, чем  $L_2NiR_2$ , поскольку  $Cl^-$  будучи сильным электроноакцептором, повышает  $+δ$  на атоме металла и вместе с тем связь  $Me-C$  приобретает частично ионный характер. Если принять, что полимеризация протекает путем внедрения первоначально  $\pi$ -комплексно связанной

молекулы ацетилена (при этом никель имеет электронную конфигурацию криптона) по связи Ni—C с переходом его в  $\delta$ -металлоорганическое соединение, то полярность связи не может иметь решающего значения. Ее влияние проявляется лишь в стабилизации промежуточного никельорганического соединения. Процесс полимеризации, в основном, определяется характером взаимодействия центрального атома с молекулой ацетилена. Для малополярных превращений ацетилена (полимеризация, циклоолигомеризация и т. д.) влияние дативного взаимодействия является определяющим фактором активации ацетилена [8].

В комплексах I и II L — молекулы  $P(C_6H_5)_2$  или  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила. В отсутствие специальных комплексообразователей роль L выполняют молекулы растворителя. Как видно из таблицы 1, эффективными при полимеризации ацетилена являются растворители с ярко выраженными  $\pi$ -донорными свойствами, способные к  $\pi$ -координации с атомом металла. Специфическая сольватация приводит к заполнению d-орбит никеля и увеличивает подвижность d-электронов. В результате повышается «дативность» металла — его способность вступать в дативное взаимодействие с молекулой ацетилена, и эффективное разрыхление всей его молекулы. Лиганды  $\delta$ -донорного типа снижают активность катализатора, вступая, с одной стороны, в комплексообразование с молекулой алюминийалкила, с другой — координируясь с никельорганическими соединениями, могут образовать неактивный неорганический комплекс.

Как указывалось выше, при соизмеримых соотношениях  $Al(C_4H_9)_3$  и  $NiX_2$  доминирует процесс полимеризации с образованием черного, не растворимого в обычных растворителях и минеральных кислотах, порошка, ИК спектр которого аналогичен спектрам других поливиниленов (слабое поглощение в области  $1600$  и  $1010\text{ см}^{-1}$ ) [10].

При больших соотношениях компонентов катализатора ( $>6$ ), по-видимому, восстановление никеля быстро доходит до низковалентного состояния и начинает преобладать процесс тримеризации ацетилена в бензол. Эти предположения подтверждают опыты, проведенные на бис- $\pi$ -аллилникеле, способном служить хорошей моделью для соединений Ni [1].

По мере пропускания ацетилена в желтый толуольный раствор ( $\pi$ -алл.) никеля цвет раствора переходит в красный, затем темнеет и через 10 минут переходит в черный. Продуктами реакции в проверенном интервале температур (от  $20$  до  $-70^\circ$ ) являются полимер ацетилена и его циклический тример — бензол. Не исключено, что образование бензола происходит по координационно-циклическому механизму, поскольку производные бензола с алкильной группой не были обнаружены. Признаком образования тримера ацетилена по механизму роста по связи Me—C, как известно, является выделение производных бензола с алкильной группой, взятой от катализатора [9].

**ՆԻԿԵԼՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ**

Գ. Ա ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Ժ. Ի. ԱՐԲԱԶՄՅԱՆ և Վ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հոդվածը նվիրված է  $NiX_2$ -ից և  $Al(իզո-C_4H_9)_3$ -ից լուծելի կատալիտիկ կոմպլեքսի ստացման ռառամնասիրությանը, նրա ակտիվությանը ացետիլենի պոլիմերացման ժամանակ և այդ պրոցեսի մի քանի առանձնահատկություններին:

Ռառամնասիրված են տարբեր ֆակտորների՝ ջերմաստիճանի, լուծիչների, անիոնի (X) բնույթի, կատալիզատորների կոմպոնենտների հարաբերության, տարբեր էլեկտրոդոնորների ավելացման ազդեցությունը կատալիզատորի ակտիվության վրա:

Հաստատված է, որ  $NiX_2Al(իզո-C_4H_9)_3$  կատալիզատորի ներկայությամբ, ացետիլենի փոխարկման հիմնական ուղղությունը հանդիսանում է պոլիմերիզացիան՝ գծային պոլիվինիլենի առաջացումը:

Որոշակի պայմաններում ընթանում է տրիմերման ռեակցիան՝ բենզոլի առաջացումը: Ացետիլենի փոխարկման պրոցեսում մեծ դեր է խաղում լուծիչը՝ կայունացնում է միջանկյալ անկայուն Ni-ի միացությունը և դրա հետ միասին նպաստում է ացետիլենի ակտիվացմանը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. А. Долгопоск, Е. Н. Корпачева, Е. К. Хренников, Е. И. Кузнецова, К. Г. Голодова, ДАН СССР, 135, 847 (1960).
2. В. Ш. Фельдблюм, Н. В. Обещалова, А. И. Лещева, ДАН СССР, 172, 111 (1967)
3. Գ. Ա. Կուխաճյան, Ջ. Ի. Աբրամյան, Մ. Մ. Գրիգորյան, Высокомол. соед., 10А, 2012 (1968).
4. Գ. Ա. Կուխաճյան, Ո. Փ. Ոսկոյան, Ի. Մ. Րոստոյան, Ն. Գ. Կարապետյան, Арм. хим. ж., 19, 747 (1966).
5. F. M. Ebel, T. I. Rihan, M. A. Hassanein, Ind. J. Chem., 4, 451 (1966).
6. G. Wilke, B. Bogdanovic, Angew. Chem., 73, 756 (1961).
7. Գ. Ըյայս, Химия металлорганических соединений, Изд-во „Мир“, Москва, 1964, стр. 503.
8. Ի. Ի. Մուսսև, Проблемы кинетики и катализа, XII, 36 (1968), Москва, Изд-во „Наука“.
9. S. Ikeda, A. Yamaki, J. Polymer. Sci., B-4, 605 (1966).
10. С. Камбара, М. Хатоно, Н. Сэра, К. Мураи, Хим. и тех. полимеров, 1, 91 (1963).